

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011381 A1

(51) 国際特許分類: C03C 17/25  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009587  
(22) 国際出願日: 2003年7月29日 (29.07.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-219921 2002年7月29日 (29.07.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)  
[JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目  
12番1号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 朝長 浩之

(TOMONAGA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 森本 剛 (MORIMOTO, Takeshi)  
[JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町  
1150番地旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 砂原  
一夫 (SUNAHARA, Kazuo) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

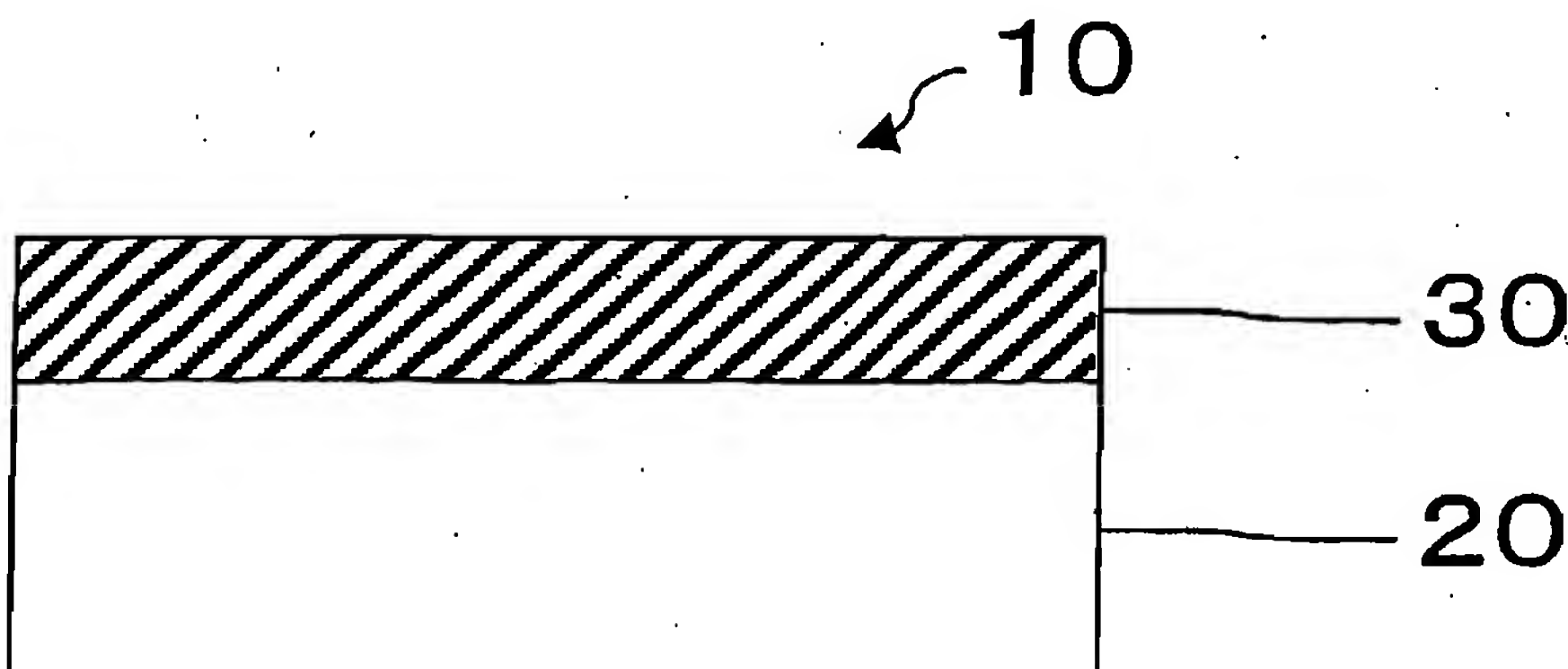
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SEMYO, Kenji et al.); 〒  
101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地鳥  
本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

[続葉有]

(54) Title: INFRARED SHIELDING GLASS

(54) 発明の名称: 赤外線遮蔽ガラス



(57) Abstract: An infrared shielding glass covered with an infrared shielding film that is excellent in heat resistance, exhibits high visible light transmittance but low infrared transmittance (especially infrared transmittance in near-infrared region) and exhibits high electromagnetic wave transmission; and a process for producing the same. In particular, an infrared shielding glass comprising a glass plate having at least one major surface thereof coated with a coating liquid containing fine particles of conductive oxide and a matrix component to thereby provide an infrared shielding film, characterized in that the infrared shielding glass exhibits a transmittance at 1.0  $\mu\text{m}$  wavelength of 35% or below and a transmittance at 2.0  $\mu\text{m}$  wavelength of 20% or below and that the infrared shielding film has a surface resistivity of 1  $\text{M}\Omega/\square$  or greater.

(57) 要約: 耐熱性に優れ、可視光透過率が高く、赤外線透過率 (特に、近赤外領域の赤外線透過率) が低く、電磁波透過性が高い赤外線遮蔽膜が形成された赤外線遮蔽ガラスおよびその製造方法を提供する。ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより赤外線遮蔽膜が形成されてなる赤外線遮蔽ガラスであって、前記赤外線遮蔽ガラスは、波長 1.0  $\mu\text{m}$  における透過率が 35% 以下であり、波長 2.0  $\mu\text{m}$  における透過率が 20% 以下であり、前記赤外線遮蔽膜の表面抵抗値が 1  $\text{M}\Omega/\square$  以上であることを特徴とする赤外線遮蔽ガラス。

WO 2004/011381 A1



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 赤外線遮蔽ガラス

## 技術分野

本発明は、特に車両用ガラス、建築用ガラスに有用である赤外線遮蔽ガラスおよびその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、車両用ガラスや建築用ガラスを通して車内や建物内に流入する赤外線（熱線）を遮蔽し、車内や建物内の温度上昇を防ぎ冷房負荷を軽減する目的から、車両用や建築用として赤外線遮蔽ガラスが採用されている。車両用ガラスや建築用ガラスでは、安全性や視界を確保するため、可視光透過率が高いことが要求されている。これらの要求に加えて、近年携帯電話等の普及により、電磁波障害を低減できる電磁波透過性が高いガラスが求められている。

ガラスに赤外線遮蔽性を付加させ熱線遮蔽性を高める手法はこれまでも提案されており、例えば、ガラス素地に赤外線吸収性のイオンを加えることによりガラスそのものに赤外線遮蔽性を付加しようとしたものが提案されている（例えば、特開平4-187539号公報参照。）。また、ガラス表面に導電膜を形成することにより赤外線遮蔽性を付加しようとしたものも提案されている（例えば、特開昭63-206332号公報、特開平1-145351号公報および特開平7-315876号公報参照。）。

しかし、ガラス素地に赤外線吸収性のイオンを加える方法では、可視光透過率を高く保ったまま赤外線遮蔽性を高めることは困難であり、特に波長で1.5～2.7  $\mu\text{m}$ の範囲の赤外線遮蔽性を高めることは困難であった。また、スパッタリング法、電子ビーム法、蒸着法、スプレーパイロリシス法等の方法によってガラス表面にITO（スズドープ酸化インジウム）や銀等の導電膜を形成する方法では、被膜が高い電気伝導度を有するため、電磁波がガラスを透過することが困難であった。以上のように、可視光透過性、赤外線遮蔽性、および電磁波透過性のすべての要求を満足するガラスを得ることは困難であった。

上記問題点を解決するために、赤外線遮蔽粉末をマトリックス中に分散させた塗布液を形成し、その塗布液をガラス基板上に塗布し成膜することにより赤外線遮蔽ガラスを製造することが試みられている。前記赤外線遮蔽粉末としてはITOが例示される（例えば、特開平7-70481号公報および特開平8-41441号公報参照。）。

一方、開口部等に赤外線遮蔽ガラスを使用する場合、大気中に被膜が露出しているため、被膜の耐摩耗性等の耐久性を向上させることが重要である。耐久性を高めるためには、赤外線遮蔽粉末を無機質のマトリックス成分とともに混合して塗布液を形成し、その塗布液をガラス基板上に塗布した後、高温で熱処理して硬質の被膜を形成する必要がある。しかし、ITOは酸素欠損型の複合酸化物であり、特に高い赤外線遮蔽性を有するITOでは、結晶格子中の酸素欠損の程度が高い。よって、耐久性向上のために高温の大気中で熱処理すると、ITOの酸化が進行し酸素欠損が失われる結果、赤外線遮蔽性が消失する問題があった。そのため、高温で熱処理するためには、酸素が存在しない雰囲気、つまり不活性雰囲気や還元性雰囲気が必要となるため、経済性および生産性に劣っていた。

本発明は、上述したような赤外線遮蔽ガラスの問題を解決すべく、赤外線透過率（特に、近赤外領域の赤外線透過率）が低く（赤外線遮蔽性が高く）、電磁波透過性が高く、さらには可視光透過性が高い赤外線遮蔽ガラスおよびその製造方法の提供を目的とする。

#### 発明の開示

本発明は、下記（1）から（16）を提供する。

（1）ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより赤外線遮蔽膜が形成されてなる赤外線遮蔽ガラスであって、前記赤外線遮蔽ガラスは、波長 $1.0\mu\text{m}$ における透過率が35%以下であり、波長 $2.0\mu\text{m}$ における透過率が20%以下であり、前記赤外線遮蔽膜の表面抵抗値が $1\text{M}\Omega/\square$ 以上であることを特徴とする赤外線遮蔽ガラス。

（2）JIS-R3106（1998年）により定められる可視光透過率が7

0%以上である上記1に記載の赤外線遮蔽ガラス。

(3) 前記ガラス基板は、JIS-R3106(1998年)により定められる可視光透過率が70%以上であり、波長1.0 $\mu$ mにおける透過率が45%以下であり、波長2.0 $\mu$ mにおける透過率が40~70%である上記1または2に記載の赤外線遮蔽ガラス。

(4) 前記赤外線遮蔽ガラスの波長1.0 $\mu$ mにおける透過率が25%以下であり、波長2.0 $\mu$ mにおける透過率が15%以下である上記1または2に記載の赤外線遮蔽ガラス。

(5) 前記ガラス基板は、JIS-R3106(1998年)により定められる可視光透過率が70%以上であり、波長1.0 $\mu$ mにおける透過率が30%以下であり、かつ波長2.0 $\mu$ mにおける透過率が40~50%である上記4に記載の赤外線遮蔽ガラス。

(6) 前記赤外線遮蔽ガラスの可視光透過率と前記ガラス基板の可視光透過率との差が20%以内である上記1~5いずれか1つに記載の赤外線遮蔽ガラス。

(7) 前記赤外線遮蔽膜中の導電性酸化物微粒子の平均一次粒子径が100nm以下である上記1~6いずれか1つに記載の赤外線遮蔽ガラス。

(8) 前記赤外線遮蔽膜の膜厚が0.1~5.0 $\mu$ mである上記1~7いずれか1つに記載の赤外線遮蔽ガラス。

(9) 前記塗布液中に前記導電性酸化物微粒子と前記マトリックス成分とが、酸化物換算の質量比で、前記導電性酸化物微粒子：前記マトリックス成分=1：9~9：1の割合で含まれている、上記1~8いずれか1つに記載の赤外線遮蔽ガラス。

(10) 前記導電性酸化物微粒子が、ATO微粒子およびフッ素含有ITO微粒子からなる群から選ばれる1種以上である上記1~9いずれか1つに記載の赤外線遮蔽ガラス。

(11) 前記塗布液はフッ素含有ITO微粒子を含み、該フッ素含有ITO微粒子のフッ素濃度が、0.1~10質量%である上記10に記載の赤外線遮蔽ガラス。

(12) 前記赤外線遮蔽膜はフッ素含有ITO微粒子を含み、該フッ素含有I



ＴＯ微粒子のフッ素濃度が、０．０５～１０質量％である上記１０に記載の赤外線遮蔽ガラス。

(１３) ＪＩＳ－Ｒ３２１２（１９９８年）により定められるテーパー式磨耗試験において、ＣＦ－１０Ｆ磨耗輪を用い、４．９Ｎの荷重で１０００回転させた後、ＪＩＳ－Ｒ３２１２（１９９８年）により定められるヘーズメータを用いて測定したヘーズ率が７％以下である上記１～１２いずれか１つに記載の赤外線遮蔽ガラス。

(１４) ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより赤外線遮蔽膜が形成されてなる赤外線遮蔽ガラスであって、前記赤外線遮蔽膜の波長１．０μｍにおける透過率が９５％以下であり、波長２．０μｍにおける透過率が３０％以下であり、表面抵抗値が１ＭΩ／□以上であることを特徴とする赤外線遮蔽ガラス。

(１５) 前記赤外線遮蔽膜のＪＩＳ－Ｒ３１０６（１９９８年）により定められる可視光透過率が９０％以上である上記１４に記載の赤外線遮蔽ガラス。

(１６) ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布した後、３５０～７５０℃で１～６０分間焼成することにより形成される上記１～１５いずれか１つに記載の赤外線遮蔽ガラスの製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図１は本発明の赤外線遮蔽ガラスの模式断面図である。

#### 発明を実施するための形態

本発明における赤外線遮蔽ガラスの一形態の模式断面図を図１に示す。図１に図示されているとおり、赤外線遮蔽ガラス３０は、ガラス基板１０の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより赤外線遮蔽膜２０が形成された構造を有している。本発明は、赤外線遮蔽膜の表面抵抗値を高めたことを特徴としているが、この特徴は、前記導電性酸化物微粒子を赤外線遮蔽膜中で凝集させることなく高度に分散させることによって、微粒子どうしのコンタクトを制限したことにより生じる

と考えられる。また、本発明における導電性酸化物微粒子を含む赤外線遮蔽膜は、可視光透過率を高く保ったまま、導電性酸化物微粒子内の自由電子によるプラズマ振動によって赤外線を遮蔽することができる。

本発明における導電性酸化物微粒子としては、具体的には、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）微粒子およびフッ素が含有されたITO（フッ素含有ITO）微粒子からなる群から選ばれる1種以上が例示される。ATO微粒子やフッ素含有ITO微粒子を用いることにより、可視光透過率を高く保ちながら、後述するような高温での焼成により被膜を硬化させた後であっても高い赤外線遮蔽性を維持できるため好ましい。従来用いられていたITO微粒子は、耐熱性が低く、高温での焼成により赤外線遮蔽性が低下するため好ましくない。特に、導電性酸化物微粒子としてフッ素含有ITO微粒子を用いることにより、ATO微粒子よりも可視光透過率を高く保つことができる点で好ましい。

本発明におけるATO微粒子は、以下のとおり作成される。

アンチモンの水溶塩とスズの水溶塩とを含む水溶液をアルカリ性溶液と混合し、アンチモンとスズとの水酸化物を共沈させる。この共沈物を大気中で加熱焼成して酸化物に変換させることによりATO粉末が作成される。ATO微粒子を形成するために、このような方法で作成されたATO粉末を使用することもできるし、導電性粉末として市販されているATO粉末をそのまま使用することもできる。ATO粉末中のアンチモンの含有量は、アンチモン/(アンチモン+スズ)のモル比で0.01~0.15であることが赤外線遮蔽性の点で好ましい。

上記ATO粉末を水または有機溶媒に分散させることにより、ATO微粒子が含有する分散液を作成する。前記有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等適宜選択して使用できる。この際、分散剤を添加して分散液の分散性を高めることもできる。分散剤としては、アクリルポリマー系分散剤が例として挙げられる。溶媒として水を用いる場合は、分散性の点で、pHを2~6としておくことが好ましい。分散液を作成後、より分散性を高めるために、超音波照射、ホモジナイザー、ビーズミル、サンドミル、ジェットミル、ナノマイザー等の装置を用いて分散処理を行ってもよい。分散状態の指標として数平均の分散粒子径が

用いられ、動的光散乱法などによって測定できる。数平均の分散粒子径は200 nm以下、特に100 nm以下、50 nm以下、さらには30 nm以下であることが好ましい。数平均分散粒子径が200 nm超になると、成膜した際に被膜の透明性を維持できなくなるおそれがある。

上記分散液中のATO微粒子の濃度（固形分濃度）は、1～50質量%であることが好ましい。1質量%未満であると効率の点で好ましくなく、50質量%超であると分散が困難となるため好ましくない。

本発明におけるフッ素含有ITO微粒子とは、ITO微粒子の結晶格子中にフッ素が導入されているものが好ましく、単に吸着されているものでもよい。ITO微粒子中にフッ素を含有させることにより、フッ素含有ITO微粒子の耐熱性が向上し、後述するような被膜の耐久性向上のために高温で焼成をしても赤外線遮蔽性が低下することがない。

本発明のフッ素含有ITO微粒子は、例えば、以下のとおり作成される。

まず、インジウムの水溶性塩とスズの水溶性塩とを含む水溶液をアルカリ性溶液と混合して、インジウムの水酸化物とスズの水酸化物とを共沈させる。この共沈物を大気中で加熱焼成して酸化物に変換させることによりITO粉末が形成される。水酸化物の混合物のみならず、インジウムの水酸化物および／または酸化物とスズの水酸化物および／または酸化物との混合物も広く使用できる。ITO微粒子を形成するために、このような方法で作成されたITO粉末を使用することもできるし、導電性粉末として市販されているITO粉末をそのまま使用することもできる。上記ITO粉末中のスズとインジウムとの比率は、スズ／（インジウム＋スズ）のモル比で0.01～0.15であることが赤外線遮蔽性の点で好ましい。

上記ITO粉末を分散媒に分散させることにより、ITO微粒子の分散液を作成する。前記分散媒としては、水でもよく、有機溶媒でもよく、水と有機溶媒との混合溶媒でもよく、ITO粉末を分散性よく分散させ得る分散媒が採用される。前記有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等を適宜選択または混合して使用できる。この際、分散液に分散剤を添加して分散液の分散性を高めることもできる。分散剤としては、アクリルポリマー系分散剤が例示できる。溶媒とし



て水を用いる場合は、分散性の点で、pHを2～6としておくことが好ましい。分散液を作成後、より分散性を高めるために、超音波照射、ホモジナイザー、ビーズミル、サンドミル、ジェットミル、ナノマイザー等の装置を用いて分散処理を行ってもよい。

上記分散液中のITO粉末の濃度（固形分濃度）は、1～50質量%であることが好ましい。この濃度が1質量%未満であると効率の点で好ましくなく、50質量%超であると分散が困難となるため好ましくない。

上記分散液に、フッ素化合物を添加してITO微粒子にフッ素化合物を吸着（含浸）させることによりフッ素含有ITO微粒子を作成する。フッ素化合物としては、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化アルカリ（フッ化リチウム、フッ化ナトリウム等）、フッ化第1スズ、フッ化第2スズ、フッ化インジウム、フッ化水素アンモニウム、ケイフッ化水素酸、ケイフッ化アンモニウム、ホウフッ化水素酸、ホウフッ化アンモニウム、リンフッ化水素酸、リンフッ化アンモニウム等の無機フッ素化合物や、フッ素含有樹脂等の有機フッ素化合物が挙げられるが、後述するような焼成による分解によってフッ素を放出できる化合物であれば特に限定はされない。これらのフッ素化合物のうち、取り扱い性や含浸効率等を考慮すると、フッ化アンモニウム、フッ化第1スズ、フッ化インジウム、ケイフッ化アンモニウムが好ましく用いられる。

フッ素化合物は、そのまま分散液に添加してもよいが、あらかじめフッ素化合物を溶解させた溶液を分散液に加えることが、ITO微粒子に均質にフッ素化合物を吸着させることができる点で好ましい。フッ素化合物を溶解させるための溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等を適宜選択または混合して使用できるが、分散液と均一に混合し得る溶媒である必要がある。フッ素化合物の添加量は、フッ素化合物の種類やその後の処理条件によって異なるが、ITO微粒子に対して1～100質量%であることが好ましい。1質量%未満では吸着されるフッ素の量が不足するおそれがあり十分な耐熱性が得られないおそれがあり、100質量%超ではフッ素が過剰になり経済性の点で好ましくない。

フッ素化合物を分散液に添加して得た混合液に対して、必要に応じて攪拌や加熱処理等を行う。その後、減圧下の大気中にて200℃以下での加熱、濾別

、遠心分離等の公知の手法を用いて混合液中の液媒を除去し、フッ素化合物が吸着されたITO粉末が得られる。

上記方法で得られたフッ素化合物が吸着されたITO粉末を、非酸化性雰囲気または真空中で焼成してフッ素含有ITO粉末を形成する。非酸化性雰囲気とは、酸素や炭酸ガスといった酸化性ガスを実質的に含まない雰囲気であり、具体的には酸素濃度が1.0体積%以下、特に0.1体積%以下であることが焼成中のITOの酸化抑制という点で好ましい。フッ素化合物が吸着されたITO粉末の焼成を非酸化性雰囲気中または真空中で行うことにより、ITOの結晶格子中にフッ素が導入され、その結果、ITO粉末に高い耐熱性を付与できると考えている。非酸化性雰囲気中には、窒素、アルゴン、アンモニア等の非酸化性ガスを含む。焼成後のフッ素含有ITO粉末の赤外線遮蔽性を良好とするために、非酸化性雰囲気は水素を含むことが好ましく、水素の含有量は非酸化性雰囲気中に1～5体積%、特に1～4体積%であることが好ましい。

上記焼成の温度は、添加したフッ素化合物の種類によって最適な値が異なるが、300～800℃とされる。この焼成温度が300℃未満では吸着したフッ素化合物の分解が進みにくいためにITO粉末にフッ素が導入されにくく、800℃超ではこれ以上フッ素の導入効果は向上しないため、エネルギー効率的に好ましくない。上記焼成の時間は30分間～24時間が好ましく、焼成後は室温付近まで同じ非酸化性雰囲気中で冷却されることが好ましい。

上記方法によって製造されたフッ素含有ITO粉末は、耐熱性に優れ、特に車両用の赤外線遮蔽膜材料として有用である。フッ素含有ITO粉末中のスズの含有量は、スズ/(インジウム+スズ)のモル比で0.01～0.15、特に0.04～0.12であることが赤外線遮蔽性の点で好ましい。

本発明におけるフッ素含有ITO粉末のフッ素濃度(すなわちフッ素/(ITO+フッ素))は、0.1～10質量%、特に1～10質量%、さらには1～5質量%であることが好ましい。フッ素濃度が0.1質量%未満では、耐熱性向上の効果が低く、10質量%超では、赤外線遮蔽性そのものを低下させるおそれがある。フッ素含有の形態としては、混合している場合、吸着されている場合のいずれでもよいが、結晶格子に導入されていることが、耐熱性の点で好ましい。

フッ素含有ITO粉末の耐熱性は、フッ素含有ITO粉末の分光反射率により見積もることができる。前記分光反射率は、まず、ITO粉末をセルに充填し、充填したITO粉末の表面をJIS-Z8722(2000年)に従い積分球付きの分光光度計により全拡散反射を測定することにより求められる。前記分光反射率の極大波長は、測定されたITO粉末の赤外線遮蔽性と密接に関連しており、この分光反射率の極大波長が短波長側にあるほど赤外線遮蔽性が優れていることを意味する。つまり、焼成後であっても、分光反射率の極大波長が焼成前と同様に短波長側にあれば、耐熱性に優れているといえる。

フッ素含有ITO粉末は、フッ素が含まれていないITO粉末と比較して高い耐熱性を有するため、高温かつ大気中で焼成しても分光反射率が長波長側へ大きく移動することがない。特に、フッ素含有ITO粉末を含む被膜を車両用ガラスに適用する場合、焼成に前記窓ガラスを強化・加工する加熱工程を利用することが効率的である。この加熱工程は、大気中、600～700℃で3～4分行なわれることが多く、この加熱工程の温度等を考慮すると、例えば、大気中、700℃で10分間の焼成条件で耐熱性を評価することが好ましい。フッ素含有ITO粉末は、このような非常に過酷な焼成を経た後でも分光反射率の極大波長が550nm以下であり、十分な耐熱性を有する。焼成後のフッ素含有ITO粉末は、その分光反射率の極大波長が500nm以下であることが特に好ましく、460nm以下であることがさらに好ましい。

フッ素がITOに導入されることで、なぜ耐熱性が向上するかについては、明確にはわかっていない。しかし、フッ素はITO格子中の酸素欠損サイトにトラップされてこのサイトを占有していると考えられ、大気中で高温にさらされた際、酸素欠損サイトへ酸素が入るのを抑制していることから、耐熱性が優れるのではないかと推測される。

本発明におけるフッ素含有ITO微粒子は、フッ素含有ITO粉末を分散液中で分散させることにより形成される。フッ素含有ITO微粒子は、塗布液中で凝集せずに高度に分散されていることが好ましく、あらかじめフッ素含有ITO微粒子を分散媒に分散したコロイド状分散液を塗布液として用いることが好ましい。これらフッ素含有ITO微粒子は、サンドミル、ビーズミル、超音波分散法等によって分散させることで得ることができる。微粒子の分散状態の



指標として数平均の分散粒子径が用いられ、動的光散乱法などによって測定できる。フッ素含有ITO微粒子の数平均の分散粒子径は200nm以下、特に100nm以下であることが好ましい。数平均分散粒子径が200nm超になると、成膜した際に被膜の透明性を維持できなくなるおそれがある。また、この分散液はアルコール、水等で任意に希釈し、塗布液とすることができる。

分散液または塗布液中のフッ素含有ITO微粒子のフッ素濃度は、フッ素含有ITO粉末を塗布液中に分散させても特に変化はなくフッ素含有ITO粉末と同等であり、0.1～10質量%、特には1～10質量%、さらには1～5質量%であることが好ましい。0.1質量%未満では耐熱性向上の効果が低く、10質量%超では赤外線遮蔽性そのものを低下させるおそれがある。

上記分散液中のフッ素含有ITO微粒子の濃度（固形分濃度）は、1～50質量%であることが好ましい。この濃度が1質量%未満であると効率の点で好ましくなく、50質量%超であると分散が困難となるため好ましくない。

本発明における赤外線遮蔽膜を形成する塗布液は、導電性酸化物微粒子を含む分散液より形成される。前記塗布液中の導電性酸化物微粒子の平均一次粒子径は、ATO微粒子の場合は100nm以下、特に50nm以下、さらに20nm以下であり、フッ素含有ITO微粒子の場合は100nm以下、特に50nm以下であることが好ましい。平均一次粒子径が100nm超であると、光の散乱により赤外線遮蔽膜の透明性が低下するため好ましくない。

本発明における赤外線遮蔽膜を形成する塗布液は、導電性酸化物微粒子の他にマトリックス成分をも含む。前記マトリックス成分は、前記導電性酸化物微粒子の分散媒体として機能するとともに、導電性酸化物微粒子どうしのコンタクトを抑制し、被膜の基板への密着性や耐久性を向上させる。前記マトリックス成分としては、酸化ケイ素の前駆体であることが好ましく、具体的には、シラン化合物を加水分解、重縮合させて得られるものや、未変性のシリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、水ガラス等が挙げられる。形成される被膜の基板への密着性や耐久性を考慮すると、シラン化合物を加水分解、重縮合させて得られる、いわゆるゾルゲル法を用いたマトリックス成分が好ましく用いられる。

ここで、シラン化合物とは、一般式 $R_aSiY_{4-a}$ で表される化合物（aは0、1または2であり、Rは炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～8のアリー



ル基、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基または水素原子であり、 $a$  が 2 のとき 2 つの  $R$  は互いに同一でも異なってもよく、 $Y$  は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシアルコキシ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等の加水分解性基であって、複数の  $Y$  は互いに同一でも異なってもよい。  
) であり、特に  $Y$  がメトキシ基またはエトキシ基であるものが好ましい。

前記シラン化合物は単独でも、2 種以上混合しても用いることができる。また前記シラン化合物は、水および必要に応じ触媒を添加して加水分解および重縮合させてもよい。アルコキシ基等の加水分解性基が加水分解されることでバインダ性が発現し、加水分解条件を制御することで塗布液中において適度な重縮合構造を形成し、形成された被膜の膜硬度が増大する。

さらに、前記塗布液中に、マトリックス成分となり得るジルコニウム、チタン、アルミニウム、ホウ素、リン等の化合物を添加できる。特に、平均一次粒子径 50 nm 以下のシリカやアルミナの微粒子を塗布液中に分散させるとより厚く、耐久性の高い被膜を得られるため好ましい。

また、前記塗布液中には、前記導電性酸化物微粒子と前記マトリックス成分とが、酸化物換算の質量比で 1 : 9 ～ 9 : 1 の割合、特に 3 : 7 ～ 7 : 3 の割合で含まれていることが好ましい。前記導電性酸化物微粒子の前記マトリックス成分に対する割合が  $1/9$  未満であると赤外線遮蔽性が低下するため好ましくなく、 $9/1$  超であると膜強度が低下するので好ましくない。また、導電性酸化物微粒子として複数の種類の導電性酸化物微粒子を用いることもでき、この場合には、複数の種類の導電性酸化物微粒子の合計量が、上記質量比を満足することが好ましい。また、固形分（前記導電性酸化物微粒子と前記マトリックス成分との合計量）は、溶媒に対して 1 ～ 30 質量%、特に 5 ～ 20 質量%であることが塗布後の膜厚制御のしやすさの点で好ましい。

本発明において、前記塗布液をガラス基板へ塗布する方法は特に限定されず、スプレー法、ディップ法、ロールコート法、メニスカスコート法、スピスコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法等が使用できる。また、塗布した後、赤外線遮蔽膜を硬化させ高い耐久性を得るために加熱することが好ましく、具体的には、350 ～ 750℃で 1 ～ 60 分間、大気中または不活性ガス中で焼成することが好ましい。上記焼成により、高い耐久性を有する導電性酸化

物微粒子とマトリックスとを含んだ赤外線遮蔽膜が形成される。加熱温度が350℃未満ではマトリックス成分のネットワークが十分に形成されず耐久性が低下するおそれがあり、750℃超では基板となるガラスが変形するおそれがある。特に好ましくは、550～750℃で1～20分間である。焼成の温度が高い場合は、焼成時間を短くすることが経済性の点で好ましい。さらに、生産性、経済性の点で、不活性ガス中よりも大気中で加熱することが好ましい。ATO微粒子やフッ素含有ITO微粒子等の導電性酸化物微粒子は、通常のITO微粒子では酸化が進行するため赤外線遮蔽性が低下するような大気中での焼成を経た後でも十分な耐熱性を有し、かつ高い耐久性を有するため、赤外線遮蔽ガラスの被膜の材料として有用である。

前記導電性酸化物微粒子がフッ素含有ITO微粒子である場合、形成される赤外線遮蔽膜中のフッ素含有ITO微粒子のフッ素濃度は、0.05～10質量%、特に0.05～8質量%、さらには0.05～5質量%であることが好ましい。塗布液中におけるフッ素含有ITO微粒子中のフッ素濃度は、前述したとおり、0.1～10質量%であることが好ましいが、成膜時の焼成により、フッ素含有ITO微粒子中のフッ素が若干揮発するため、赤外線遮蔽膜中におけるフッ素含有ITO微粒子中のフッ素濃度は、0.05～10質量%であることが耐熱性の点で好ましい範囲となる。

本発明における赤外線遮蔽膜中の導電性酸化物微粒子の平均一次粒子径は、ATO微粒子の場合は100nm以下、特に50nm以下、さらに20nm以下であることが好ましく、フッ素含有ITO微粒子の場合は100nm以下、特に50nm以下であることが好ましい。平均一次粒子径が100nm超であると、光の散乱により赤外線遮蔽膜の透明性が低下するため好ましくない。

ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより形成される本発明の赤外線遮蔽膜は、可視光透過率が高く透明性に優れ、赤外線透過率が低いという特徴を有する。赤外線遮蔽膜の可視光透過率は90%以上であり、波長1.0μmにおける透過率が95%以下であり、波長2.0μmにおける透過率が30%以下であることが好ましい。また、赤外線遮蔽膜を、660℃で5分間、大気中で焼成した前後の可視光透過率、波長1.0μmにおける透過率、および波長2.0

$\mu\text{m}$ における透過率の各変化が20%以下、特に10%以下であることが耐熱性の点で好ましい。

本発明で用いられるガラス基板としては、可視光透過率が70%以上であり、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が45%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が40~70%以下であるガラス基板（以下、G1基板という。）を用いることが好ましい。具体的には、自動車用ガラス等に用いられる透過色調がグリーン系の熱線吸収ガラスが挙げられる。前記ガラス基板の厚さは、上記特性を有していれば特に限定されず、1.5~7mm程度が好ましい。

ガラス基板として上記G1基板を用い、前記ガラス基板上に赤外線遮蔽膜を形成した赤外線遮蔽ガラスは、全赤外線領域（0.8~2.7  $\mu\text{m}$ 程度）において高い赤外線遮蔽性を有し、高い断熱性を有する。

上記G1基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより形成された赤外線遮蔽膜を有する赤外線遮蔽ガラスは、可視光透過率が高く透明性に優れ、かつ赤外線遮蔽性が高い理想的な赤外線遮蔽ガラスとなる。

G1基板上に本発明における赤外線遮蔽膜を一方の面上に形成した赤外線遮蔽ガラスにおいては、可視光透過率が70%以上であり、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が35%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が20%以下であり、赤外線遮蔽ガラスの可視光透過率とG1基板の可視光透過率との差が10%以内であることが好ましい。さらに好ましくは、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が30%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が10%以下である。なお、前記赤外線遮蔽膜は、G1基板の片面のみならず、両面に形成されていてもよい。

さらに、本発明で用いられるガラス基板としては、可視光透過率が70%以上であり、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が30%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が40~50%であるガラス基板（以下、G2基板という。）を用いることが好ましい。具体的には、自動車用ガラス等に用いられる赤外線遮蔽性を高めた透過色調がグリーン系の高熱線吸収ガラスが挙げられる。

ガラス基板として上記G2基板を用い、前記ガラス基板上に赤外線遮蔽膜を形成した赤外線遮蔽ガラスは、全赤外線領域（0.8~2.7  $\mu\text{m}$ 程度）にお



いて高い赤外線遮蔽性を有し、高い断熱性を有する。また、前記ガラス基板の厚さは、上記特性を有していれば特に限定されず、1.5～7 mm程度が好ましい。

上記G2基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより形成された赤外線遮蔽膜を有する赤外線遮蔽ガラスは、可視光透過率が高く透明性に優れ、かつ赤外線領域での透過率が低い理想的な赤外線遮蔽ガラスとなる。

G2基板上に本発明における赤外線遮蔽膜を形成した赤外線遮蔽ガラスにおいては、可視光透過率が70%以上であり、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が25%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が15%以下であり、赤外線遮蔽ガラスの可視光透過率とG2基板の可視光透過率との差が10%以内であることが好ましい。さらに好ましくは、前記赤外線遮蔽ガラスにおいては、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が20%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が10%以下である。なお、前記赤外線遮蔽膜は、ガラス基板上の片面のみならず、両面に形成されていてもよい。

また、本発明の赤外線遮蔽ガラスは、導電性酸化物微粒子がマトリックス中に分散された被膜を有し、導電性酸化物微粒子同士のコンタクトが制限されていると考えられることから、スパッタリング法や蒸着法といった乾式法で得られる通常の連続導電膜と比較して表面抵抗値は非常に高くなり、電磁波は赤外線遮蔽ガラスの表面で反射することなく透過することができる。具体的には、赤外線遮蔽膜の表面抵抗値が1 M $\Omega$ /□以上であることが好ましく、1 M $\Omega$ /□未満では、高周波化が進む通信用電磁波の透過性を維持できなくなるおそれがある。前記表面抵抗値は10 M $\Omega$ /□、特に100 M $\Omega$ /□以上であることが、電磁波透過性の点で好ましい。

本発明における赤外線遮蔽膜の厚さは、0.1～5.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。厚さが0.1  $\mu\text{m}$ 未満では十分な赤外線遮蔽性が付与できなくなるおそれがあり、厚さが5.0  $\mu\text{m}$ 超では赤外線遮蔽膜にクラックが発生したり、電磁波透過性が低下するおそれがある。厚さが0.5～5.0  $\mu\text{m}$ 、特に0.5～3.0  $\mu\text{m}$ であり、さらには0.7～2.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の赤外線遮蔽ガラスの用途は、特に限定されず、自動車等の車両用ガ



ラスや建築用ガラスが挙げられる。特に、自動車等の車両用ガラスとして用いる場合、ガラス素板を車両用として好ましいガラスの形状や強さとする必要があるため、ガラス素板に曲げ加工および強化加工を施す。この曲げ加工および強化加工は650～750℃で2～7分間程度の熱処理により大気中で行われるため、ガラス素板に本発明における塗布液を塗布した後に曲げ加工および強化加工を行なえば、同時に赤外線遮蔽ガラスの焼成をも行うことができ、経済性に優れる。

本発明の赤外線遮蔽ガラスの用途は、高い赤外線遮蔽性が要求される用途に好適に用いられ、例えば、車両用、建築用、鉄道用、船舶用等の用途に用いられ、特に自動車用の単板のフロントサイドガラスとして有用である。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、形成された赤外線遮蔽膜中の導電性酸化物微粒子の平均一次粒子径は透過型電子顕微鏡（日立製作所製：H-9000）観察により測定し、得られた赤外線遮蔽ガラスを以下のとおり評価した。

- 1) 膜厚：触針式膜厚計（スローン社製：Dektak 3030）により赤外線遮蔽膜の厚さを測定した。
- 2) 可視光透過率（ $T_v$ ）：分光光度計（日立製作所製：U-3500）により380～780 nmの赤外線遮蔽ガラスの透過率を測定し、JIS-R3106（1998年）により可視光透過率を算出した。なお、赤外線遮蔽膜のみの可視光透過率は、基板ガラスの透過率と膜付きガラスの透過率とから被膜のみの吸光度を算出し、吸光度から計算により求めた。
- 3) 赤外線透過率：分光光度計（日立製作所製：U-3500）により、赤外線遮蔽ガラスの波長1  $\mu\text{m}$ における透過率（ $T_1$ ）および赤外線遮蔽ガラスの波長2  $\mu\text{m}$ における透過率（ $T_2$ ）を測定した。なお、赤外線遮蔽膜のみの $T_1$ および $T_2$ は、基板ガラスの透過率と膜付きガラスの透過率とから被膜のみの吸光度を算出し、吸光度から計算により求めた。
- 4) 表面抵抗値：表面抵抗測定器（三菱化学社製：ロレスタMCP-T250型）により赤外線遮蔽膜の表面抵抗値を測定した。
- 5) 電磁波減衰率：ネットワークアナライザ（ヒューレットパッカード社製：

8510B)により、赤外線遮蔽ガラスを透過する1GHzの電磁波減衰率を測定した。

6) 耐摩耗性: JIS-R3212(1998年)に示されるテーパー式摩耗試験により、CS-10F摩耗輪を用い、4.9Nの荷重で1000回転させた後のヘーズ率をJIS-R3212(1998年)に示されるヘーズメータを用いて測定した。7%以下、特には5%以下であることが実用上好ましい。

#### ＜導電性酸化物がATOの例＞

##### (例1)

塩化第二スズと塩化アンチモン水溶液からの共沈法で得られるアンチモンを16mol%含む酸化スズを、サンドミルを用いて水酸化カリウム水溶液(pH=10)に分散させた後、陽イオン交換樹脂を用いて液中のカリウムイオンを除去し、平均一次粒子径が10nm、固形分20質量%のATO分散液(A液)を得た。A液中のATOの数平均分散粒子径は20nmであった。

平均一次粒子径は透過型電子顕微鏡(日立製作所製:H-9000)により直接観察し、数平均分散粒子径は動的光散乱法(大塚電子(製):ELS-8000)により測定し、以下の例においても同様の方法で測定した。

A液10gを激しく攪拌し、液温を10℃に保ったままメチルトリメトキシシラン4.1gおよびテトラメトキシシラン0.7gをゆっくりと滴下し、60分攪拌した。室温に戻した後、エタノール12gを加えて塗布液Bを得た。塗布液B中のATO:シリカ比は、酸化物換算(質量%)で50:50であり、固形分濃度は15質量%であった。

厚さ3.5mmの高熱線吸収グリーンガラス(旭硝子製:商品名UVFL、 $T_v$ :76%、 $T_1$ :20%、 $T_2$ :47%)の片面上にスピンコート法によって塗布液Bを塗布し、大気雰囲気中120℃で5分間乾燥させた後、大気雰囲気中660℃に保った電気炉中で5分間焼成し、赤外線遮蔽ガラスを得た。この赤外線遮蔽膜のATO:シリカ比は、塗布液Bと同じであった。また、形成された赤外線遮蔽膜中のATO微粒子の平均一次粒子径は10nmであった。

得られた赤外線遮蔽ガラスの膜厚、可視光透過率、赤外線透過率、表面抵抗値および電磁波減衰率を評価した結果を表1に示す。

## (例2)

エタノール2.7 g、アセチルアセトン0.2 g、ジルコニウムテトラブトキシド0.7 gおよび1.2%塩酸水溶液0.5 gを混合し1時間攪拌した液を、A液10 gに攪拌しながらゆっくりと加えた後、1時間超音波照射し、C液を得た。C液に、別に作成したD液（エタノール4.2 g、メチルトリメトキシシラン3.65 g、テトラメトキシシラン0.45 gおよび蒸留水4.2 gを混合し1時間攪拌したもの）を加えて塗布液Eとした。塗布液E中のATO：（シリカ+ジルコニア）比は、酸化物換算（質量%）で50：50であり、固形分濃度は15質量%であった。

厚さ3.5 mmの高熱線吸収グリーンガラス（ $T_v$ ：76%、 $T_1$ ：20%、 $T_2$ ：47%）の片面上にスピンコート法によって塗布液Eを塗布し、大気雰囲気中120℃で5分間乾燥させた後、大気雰囲気中660℃に保った電気炉中で5分間焼成し、赤外線遮蔽ガラスを得た。この赤外線遮蔽膜のATO：（シリカ+ジルコニア）比は、塗布液Eと同じであった。また、形成された赤外線遮蔽膜中のATO微粒子の平均一次粒子径は10 nmであった。

得られた赤外線遮蔽ガラスの膜厚、可視光透過率、赤外線透過率、表面抵抗値および電磁波減衰率を評価した結果を表1に示す。

## (例3)

厚さ3.5 mmの高熱線吸収グリーンガラスを用いるかわりに、厚さ3.5 mmの熱線吸収グリーンガラス（旭硝子製：商品名VFL、 $T_v$ ：81%、 $T_1$ ：36%、 $T_2$ ：61%）を用いた以外は例1と同様に処理して赤外線遮蔽ガラスを得た。

得られた赤外線遮蔽ガラスの膜厚、可視光透過率、赤外線透過率、表面抵抗値および電磁波減衰率を評価した結果を表1に示す。

## (例4)

厚さ3.5 mmの高熱線吸収グリーンガラスを用いるかわりに、厚さ2.0 mmの高熱線吸収グリーンガラス（ $T_v$ ：82%、 $T_1$ ：39%、 $T_2$ ：63%）を用い、片面の替わりに、ガラス基板の両面に厚さ1.0  $\mu$ mの赤外線遮蔽膜をそれぞれ形成した以外は例1と同様に処理して赤外線遮蔽ガラスを得た。

得られた赤外線遮蔽ガラスの膜厚、可視光透過率、赤外線透過率、表面抵抗値および電磁波減衰率を評価した結果を表 1 に示す。

(例 5 : 比較例)

2-プロパノール 35.0 ml、塩化第二スズの 60%水溶液 125 ml、三塩化アンチモン 5 g およびメタノール 5 ml を混合し、塗布液 J を得た。あらかじめ 600℃ に熱した厚さ 3.5 mm の高熱線吸収グリーンガラス ( $T_v$  : 76%、 $T_1$  : 20%、 $T_2$  : 47%) の片面に塗布液 J をスプレーガンで噴霧し、その後冷却しマトリックス成分が含まれていない ATO 膜が片面に形成された赤外線遮蔽ガラスを得た。

得られた赤外線遮蔽ガラスの膜厚、可視光透過率、赤外線透過率、表面抵抗値および電磁波減衰率を評価した結果を表 1 に示す。

(例 6 : 比較例)

厚さ 3.5 mm の高熱線吸収グリーンガラスを用いるかわりに、厚さ 3.5 mm の透明ソーダライムガラス ( $T_v$  : 89%、 $T_1$  : 79%、 $T_2$  : 86%) を用いる以外は例 1 と同様に処理して赤外線遮蔽ガラスを得た。

得られた赤外線遮蔽ガラスの膜厚、可視光透過率、赤外線透過率、表面抵抗値および電磁波減衰率を評価した結果を表 1 に示す。



表 1

例	ガラス基板の種類	導電性 酸化物 の種類	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	$T_v$ (%)	$T_1$ (%)	$T_2$ (%)	表面抵 抗値 ( $\Omega$ )	電磁波 減衰率 (dB)
1	高熱線吸収グリーン ガラス (厚さ3.5mm)	ATO	1.8 (片面)	71	17	6	>100M	0
2	高熱線吸収グリーン ガラス (厚さ3.5mm)	ATO	1.6 (片面)	71	18	9	>100M	0
3	熱線吸収グリーンガ ラス (厚さ3.5mm)	ATO	2.6 (片面)	74	29	8	>100M	0
4	高熱線吸収グリーン ガラス (厚さ2.0mm)	ATO	1.0 (両面)	75	28	5	>100M	0
5	高熱線吸収グリーン ガラス (厚さ3.5mm)	ATO	0.8 (片面)	70	17	5	36	4.7
6	ソーダライムガラス (厚さ3.5mm)	ATO	1.8 (片面)	84	68	11	>100M	0

上記結果より明らかなように、例1～4の赤外線遮蔽ガラスは、表面抵抗値を下げることなく、全赤外線領域にわたって赤外線を効果的に遮蔽することができ、また、可視光透過率を高く維持することができる。

また、例5においては、塗布液にマトリックス成分が含まれていないため、赤外線遮蔽膜の表面抵抗値が低下し、電磁波減衰率が大きく、本発明の赤外線遮蔽ガラスとしては好ましくない。また、例6においては、ガラス基板として透明ソーダライムガラス基板を用いているため、特に近赤外領域（波長0.8～1.5 $\mu\text{m}$ ）の赤外線透過率が高く、本発明の赤外線遮蔽ガラスとしては好ましくない。

#### <導電性酸化物がフッ素含有ITOの例>

##### (1) フッ素含有ITO微粒子分散液（L液）の作成

スズ／（インジウム＋スズ）のモル比で0.05となるように塩化スズと塩化インジウムとを溶解させた水溶液（金属濃度として0.1モル／リットル）

中に、1質量%のアンモニア水溶液を滴下して、インジウムの水酸化物とスズの水酸化物とを共沈させた。その共沈物から遊離した塩化物イオン、アンモニウムイオンおよび水を遠心分離によって除去した後、大気中600℃で2時間焼成し、平均一次粒子径30nmのITO粉末を得た。

得られたITO粉末120gを、硝酸によってpH=3に調整したイオン交換水280g中に添加し、湿式ジェットミルを用いて分散処理を行い、ITO微粒子が分散した分散液を得た。得られた分散液中のITO微粒子の平均一次粒子径は100nmであり、得られた分散液の固形分濃度は26質量%であった。

この分散液100gを内容量500mlのポリプロピレン樹脂製の蓋つき容器に入れ、フッ素化合物として10質量%フッ化アンモニウム水溶液25.3g（（ITO+フッ素）に対してフッ素5質量%に相当。）を添加して40℃で30分間、温浴中で攪拌を行った。この後、70℃で12時間の乾燥により水分を除去して得られた粉末を、アルミナ製の角型こし鉢に入れ、3体積%の水素を含む窒素雰囲気中にて400℃で2時間の焼成を行い、同じ3体積%の水素を含む窒素雰囲気中で炉冷した。この後、粉末の体積に対して100倍の体積を有する純水中に得られた粉末を投入し、濾過洗浄を行い、余剰のフッ化アンモニウムを取り除いた。得られた粉末を乳鉢で粗粉碎してフッ素含有ITO粉末を得た。

得られたフッ素含有ITO粉末中のフッ素濃度は、以下のようにして定量した。すなわち、フッ素含有ITO粉末に水酸化ナトリウムを加えて融解させ、冷却後純水中に溶解させた。得られた溶液に塩酸を加えて中和し、その後1.0モル/リットルのクエン酸ナトリウム水溶液を塩酸でpH=6に調整したクエン酸イオン強度緩衝液を加えて測定液とし、フッ素イオン電極を用いてフッ素の含有量を測定し、（ITO+フッ素）の含有量との比を計算により求めた。フッ素含有ITO粉末中のフッ素濃度は1.8質量%であった。

得られたフッ素含有ITO粉末20gを、硝酸によってpH=3に調整したイオン交換水40gとエタノール40gとの混合溶媒中に添加し、湿式ジェットミルを用いて分散処理を行い、固形分濃度20質量%の分散液（L液）を得た。L液中のフッ素含有ITO微粒子の平均一次粒子径は40nm、数平均分

散粒子径は90 nmであった。

(2) ITO微粒子分散液(M液)の作成

10質量%フッ化アンモニウム水溶液をまったく添加しなかったこと、および100倍体積の純水中で粉末を濾過洗浄する工程を行わなかったこと以外は、分散液Aと同様にして、フッ素が含有していないITO微粒子を得た。(1)と同様の方法でイオン電極を用いて測定したフッ素が含有していないITO微粒子中のフッ素濃度は0.0質量%であった。

得られたITO微粒子20gを、硝酸によって $\text{pH}=3$ に調整したイオン交換水40gとエタノール40gとの混合溶媒中に添加し、湿式ジェットミルを用いて分散処理を行い、固形分濃度20質量%の分散液(M液)を得た。M液中のフッ素が含有していないITO微粒子の平均一次粒子径は30 nm、数平均分散粒子径は90 nmであった。

(例8)

分散液(L液)10gに、メチルトリメトキシシラン4g、テトラメトキシシラン0.5g、エタノール12gを混合し、40℃で2時間、大気中で攪拌して塗布液とした。塗布液中の固形分濃度は15質量%、フッ素含有ITO微粒子の平均一次粒子径は30 nmであった。得られた塗布液を、100mm×100mm×3.5mmの高熱線吸収グリーンガラス(旭硝子社製:商品名UVFL、 $T_v=76\%$ 、 $T_1=20\%$ 、 $T_2=47\%$ )上にスピンコート法によって成膜した。120℃の大気中で5分間乾燥させ、乾燥後の赤外線遮蔽ガラスを得た。得られた赤外線遮蔽ガラスの $T_v$ 、 $T_1$ および $T_2$ を測定した。

その後、660℃の大気中で5分間焼成を行い、焼成後の赤外線遮蔽ガラスを得た。得られた赤外線遮蔽ガラスの膜厚、 $T_v$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ 、表面抵抗値、耐磨耗性および膜中フッ素濃度を測定した。赤外線遮蔽ガラスの製造条件を表2に、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスの評価結果を表3に示す。さらに、赤外線遮蔽膜の $T_v$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ の評価結果を表4に示す。

なお、膜中のフッ素含有ITO微粒子のフッ素濃度は、赤外線遮蔽膜を削り取り粉末状とし、水酸化ナトリウムを加えて融解させ、冷却後純水中に溶解させた。得られた溶液に塩酸を加えて中和し、その後1.0モル/リットルのクエン酸ナトリウム水溶液を塩酸で $\text{pH}=6$ に調整したクエン酸イオン強度緩衝

液を加えて測定液とし、フッ素イオン電極を用いてフッ素の含有量を測定した。別に ICP 法により ITO の含有量を測定し、フッ素濃度を計算により求めた。

(例 9)

660℃の大気中で5分間焼成するかわりに、400℃の大気中で15分間焼成する以外は例8と同様に処理し、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスを評価する。赤外線遮蔽ガラスの製造条件を表2に、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスの評価結果を表3に、赤外線遮蔽膜の $T_v$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ の評価結果を表4に示す。

(例 10)

メチルトリメトキシシラン4gとテトラメトキシシラン0.5gとを併用するかわりに、メチルトリメトキシシランのみを4.5gを使用した以外は例8と同様に処理し、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスを評価する。赤外線遮蔽ガラスの製造条件を表2に、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスの評価結果を表3に、赤外線遮蔽膜の $T_v$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ の評価結果を表4に示す。

(例 11)

メチルトリメトキシシラン4gとテトラメトキシシラン0.5gとを併用するかわりに、メチルトリメトキシシラン3gとテトラメトキシシラン1.5gとを併用した以外は例8と同様に処理し、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスを評価する。赤外線遮蔽ガラスの製造条件を表2に、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスの評価結果を表3に、赤外線遮蔽膜の $T_v$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ の評価結果を表4に示す。

(例 12) (比較例)

分散液(L液)を用いるかわりに、分散液(M液)(つまり、フッ素を含まないITO微粒子の分散液)を用いた以外は、例8と同様に処理し、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスを評価した。赤外線遮蔽ガラスの製造条件を表2に、乾燥後および焼成後の赤外線遮蔽ガラスの評価結果を表3に、赤外線遮蔽膜の $T_v$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ の評価結果を表4に示す。

(例 13) (比較例)

660℃5分間の大気中での焼成をまったく行わなかった以外は、例8と同



様に処理し、乾燥後の赤外線遮蔽ガラスを評価した。赤外線遮蔽ガラスの製造条件を表2に、乾燥後の赤外線遮蔽ガラスの評価結果を表3に、赤外線遮蔽膜の $T_v$ 、 $T_1$ 、 $T_2$ の評価結果を表4に示す。

表2

例	使用 分散液	メチルトリメキシラン 含有量 (g)	テトラメキシラン 含有量 (g)	乾燥条件 (℃/分)	焼成条件 (℃/分)
8	L液	4.0	0.5	120/5	660/5
9	L液	4.0	0.5	120/5	400/15
10	L液	4.5	0.0	120/5	660/5
11	L液	3.0	1.5	120/5	660/5
12	M液	4.0	0.5	120/5	660/5
13	L液	4.0	0.5	120/5	なし

表3

例	乾燥後			焼成後						
	$T_v$ (%)	$T_1$ (%)	$T_2$ (%)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	$T_v$ (%)	$T_1$ (%)	$T_2$ (%)	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	耐磨耗性 (%)	フッ素濃度 (%)
8	74	18	4	1.1	74	19	9	>100M	3.1	1.4
9	74	18	4	1.2	74	18	8	>100M	4.4	1.7
10	73	16	2	1.7	73	17	7	>100M	3.8	1.5
11	74	19	6	0.8	74	19	10	>100M	2.1	1.1
12	74	18	4	1.1	74	20	33	>100M	3.2	0.0
13	—	—	—	1.8	74	18	4	>100M	剥離	1.8
(注) 例13の焼成後の値は、乾燥後の値を意味する。										

表 4

赤外線遮蔽膜の評価結果									
例	乾燥後			焼成後			乾燥後と焼成後との差 (%)		
	T <sub>v</sub> (%)	T <sub>1</sub> (%)	T <sub>2</sub> (%)	T <sub>v</sub> (%)	T <sub>1</sub> (%)	T <sub>2</sub> (%)	T <sub>v</sub> (%)	T <sub>1</sub> (%)	T <sub>2</sub> (%)
8	97	90	9	97	95	19	0	5	11
9	97	90	9	97	90	17	0	0	9
10	96	80	4	96	85	15	0	5	11
11	97	95	13	97	95	21	0	0	9
12	97	90	9	97	100	70	0	10	62
13	—	—	—	97	90	9	—	—	—
(注) 例13の焼成後の値は、乾燥後の値を意味する。									

表2～4の結果より明らかなように、例8～11のフッ素含有ITO粒子を含む被膜が形成された赤外線遮蔽ガラスでは、高温での熱処理を経た後も赤外線遮蔽性、電磁波透過性を具備しており、また高温焼成によって耐磨耗性が高い被膜が形成されており耐久性が高い。また、X線光電子分光(XPS)により、粉末のInの状態分析を行った結果、フッ素はInと結合して存在しており、ITOの結晶格子内にフッ素が導入されていることが確認されている。

また、比較例である例12の赤外線遮蔽ガラスは、フッ素を含まないITO粒子を含んでいるため、高温の焼成によりT<sub>2</sub>が著しく上昇しており、赤外線遮蔽ガラスとしては好ましくない。

また、比較例である例13の赤外線遮蔽ガラスは、ITOの酸化が起こらない低温での硬化を行っているため、高い赤外線遮蔽性、電磁波遮蔽性を有しているものの、被膜の耐久性が低く好ましくない。

#### 産業上の利用可能性

本発明の赤外線遮蔽ガラスは、高温で焼成を行うことが可能であるため、耐久性の高く、空気中に被膜が露出している場所であっても十分に使用可能であ

る。また、高い電磁波透過性を有するため、室内に電磁波受信体および／または電磁波発信体（アンテナ等）を配置している場合に電磁波受信体が受信すべき電磁波や発信した電磁波を減衰させることがなく、また、プリントアンテナ付きガラスにプリントアンテナを覆って赤外線遮蔽膜を形成する場合でも、赤外線遮蔽膜によって電磁波が減衰してアンテナの利得が低下するのを防止できる。また、近年、普及が著しい携帯電話の電磁波障害も防ぐことができる。また、本発明の赤外線遮蔽ガラスは、赤外線透過率が低く断熱性に優れ、可視光透過率も高いため、自動車用ガラス、建材用ガラス等に有用である。

## 請求の範囲

1. ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより赤外線遮蔽膜が形成されてなる赤外線遮蔽ガラスであって、  
前記赤外線遮蔽ガラスは、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が35%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が20%以下であり、前記赤外線遮蔽膜の表面抵抗値が1 M $\Omega$ /□以上であることを特徴とする赤外線遮蔽ガラス。
2. JIS-R3106 (1998年)により定められる可視光透過率が70%以上である請求項1に記載の赤外線遮蔽ガラス。
3. 前記ガラス基板は、JIS-R3106 (1998年)により定められる可視光透過率が70%以上であり、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が45%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が40~70%である請求項1または2に記載の赤外線遮蔽ガラス。
4. 前記赤外線遮蔽ガラスの波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が25%以下であり、波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が15%以下である請求項1または2に記載の赤外線遮蔽ガラス。
5. 前記ガラス基板は、JIS-R3106 (1998年)により定められる可視光透過率が70%以上であり、波長1.0  $\mu\text{m}$ における透過率が30%以下であり、かつ波長2.0  $\mu\text{m}$ における透過率が40~50%である請求項4に記載の赤外線遮蔽ガラス。
6. 前記赤外線遮蔽ガラスの可視光透過率と前記ガラス基板の可視光透過率との差が20%以内である請求項1~5いずれか1項に記載の赤外線遮蔽ガラス。
7. 前記赤外線遮蔽膜中の導電性酸化物微粒子の平均一次粒子径が100 nm以下である請求項1~6いずれか1項に記載の赤外線遮蔽ガラス。
8. 前記赤外線遮蔽膜の膜厚が0.1~5.0  $\mu\text{m}$ である請求項1~7いずれか1項に記載の赤外線遮蔽ガラス。
9. 前記塗布液中に前記導電性酸化物微粒子と前記マトリックス成分とが、

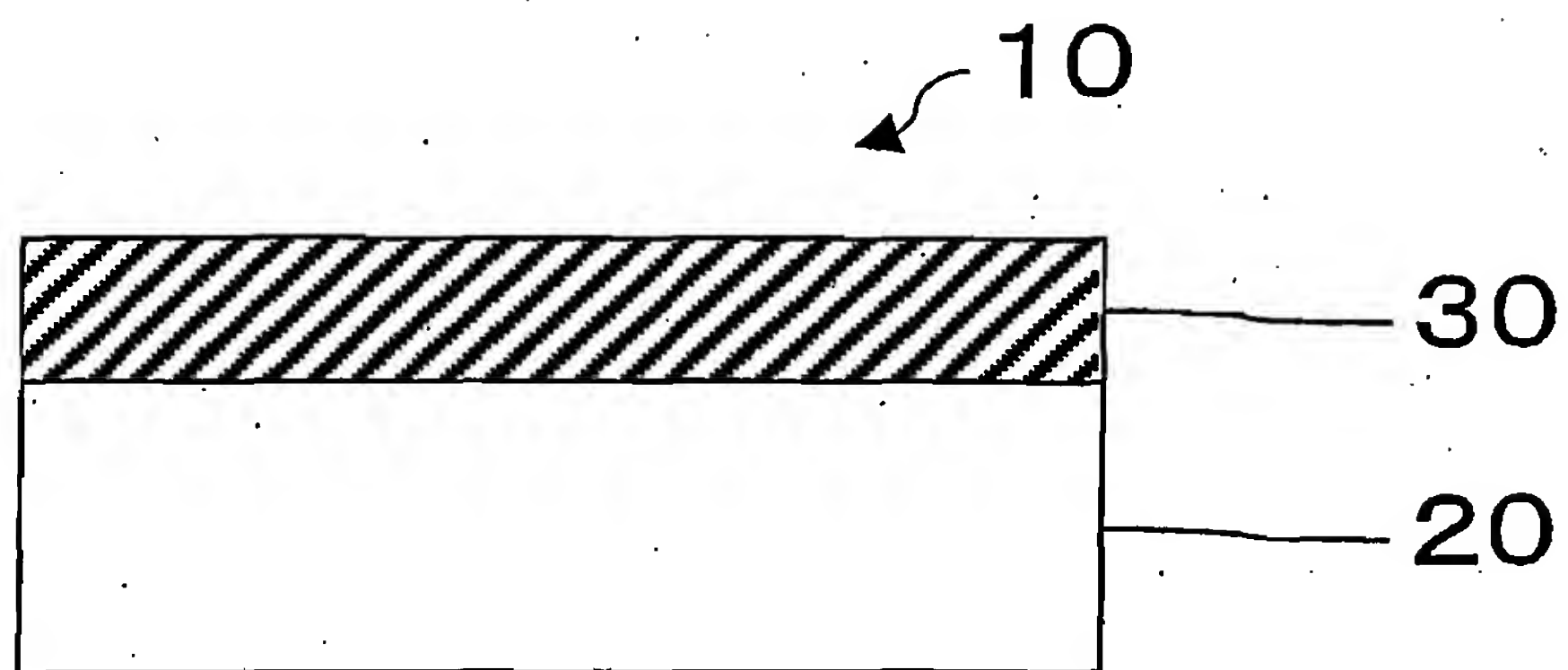


酸化物換算の質量比で、前記導電性酸化物微粒子：前記マトリックス成分＝１：９～９：１の割合で含まれている、請求項１～８いずれか１項に記載の赤外線遮蔽ガラス。

- １０．前記導電性酸化物微粒子が、ＡＴＯ微粒子およびフッ素含有ＩＴＯ微粒子からなる群から選ばれる１種以上である請求項１～９いずれか１項に記載の赤外線遮蔽ガラス。
- １１．前記塗布液はフッ素含有ＩＴＯ微粒子を含み、該フッ素含有ＩＴＯ微粒子のフッ素濃度が、０．１～１０質量％である請求項１０に記載の赤外線遮蔽ガラス。
- １２．前記赤外線遮蔽膜はフッ素含有ＩＴＯ微粒子を含み、該フッ素含有ＩＴＯ微粒子のフッ素濃度が、０．０５～１０質量％である請求項１０に記載の赤外線遮蔽ガラス。
- １３．ＪＩＳ－Ｒ３２１２（１９９８年）により定められるテーバー式磨耗試験において、ＣＦ－１０Ｆ磨耗輪を用い、４．９Ｎの荷重で１０００回転させた後、ＪＩＳ－Ｒ３２１２（１９９８年）により定められるヘーズメータを用いて測定したヘーズ率が７％以下である請求項１～１２いずれか１項に記載の赤外線遮蔽ガラス。
- １４．ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布することにより赤外線遮蔽膜が形成されてなる赤外線遮蔽ガラスであって、  
前記赤外線遮蔽膜の波長１．０μmにおける透過率が９５％以下であり、波長２．０μmにおける透過率が３０％以下であり、表面抵抗値が１ＭΩ／□以上であることを特徴とする赤外線遮蔽ガラス。
- １５．前記赤外線遮蔽膜のＪＩＳ－Ｒ３１０６（１９９８年）により定められる可視光透過率が９０％以上である請求項１４に記載の赤外線遮蔽ガラス。
- １６．ガラス基板の少なくとも一方の面上に、導電性酸化物微粒子とマトリックス成分とを含む塗布液を塗布した後、３５０～７５０℃で１～６０分間焼成することにより形成される請求項１～１５いずれか１項に記載の赤外線遮蔽ガラスの製造方法。

1/1

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09587

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C03C17/25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C03C17/25

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5518810 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 May, 1996 (21.05.96),	1, 2, 4, 7-9, 14, 15
<u>Y</u>	Full text; Figs. 1 to 3 & JP 7-70481 A Full text; Fig. 3 & KR 214428 B	<u>3, 5, 6, 10-13,</u> <u>16</u>
X	US 6319613 B1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 20 November, 2001 (20.11.01),	1, 2, 4, 7, 9, 10, 14, 15
<u>Y</u> A	Full text; table 1; Fig. 1 & JP 2000-169765 A & EP 1008564 A1	<u>3, 5, 6, 13</u> <u>8, 16</u>
Y	JP 11-343140 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims 2, 4, 5; Fig. 1 (Family: none)	3, 5-13, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 October, 2003 (17.10.03)

Date of mailing of the international search report  
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09587

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-281387 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Column 9, lines 19 to 21 (Family: none)	10-12
Y	JP 2002-138271 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims 1, 3; column 2, lines 13 to 20; column 4, lines 41 to 43; column 5, lines 10 to 21; column 7, line 15 to column 8, line 20; table 1 (Family: none)	13,16
A	US 4069630 A (PPG Industries, Inc.), 24 January, 1978 (24.01.78), Column 2, line 64 to column 3, line 8 (Family: none)	3-13,16
T	Edited by Japanese Standards Association, "JIS Handbook 33 Glass", Japanese Standards Association, 31 January, 2003 (31.01.03), pages 69 to 78, 84 to 104	2-13,15,16



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C03C17/25

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C03C17/25

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5518810 A (Mitsubishi Materials Corp.) 1996.05.21, 全文, 第1-3図 & JP 7-70481 A, 全文, 第3図 & KR 214428 B	1, 2, 4, 7-9, 14, 15
<u>Y</u>		<u>3, 5, 6,</u> <u>10-13,</u> <u>16</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.10.03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 敬士

4T

3386

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6319613 B1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.) 2001. 11. 20, 全文, 第1表, 第1図 & JP 2000-169765 A & EP 1008564 A1	1, 2, 4, 7, 9, 10, 14, 15
<u>Y</u>		3, 5, 6, <u>13</u>
A		8, 16
Y	JP 11-343140 A (旭硝子株式会社) 1999. 12. 14, 請求項2, 4, 5, 第1図 (ファミリーなし)	3, 5-13, 16
Y	JP 2000-281387 A (日本板硝子株式会社) 2000. 10. 10, 第9欄第19行-第21行 (ファミリーなし)	10-12
Y	JP 2002-138271 A (住友金属鉱山株式会社) 2002. 05. 14, 請求項1, 3, 第2欄第13行-第20行, 第4欄第41行-第43行, 第5欄第10行-第21行, 第7欄第15行-第8欄第20行, 第1表 (ファミリーなし)	13, 16
A	US 4069630 A (PPG Industries, Inc.) 1978. 01. 24, 第2欄第64行-第3欄第8行 (ファミリーなし)	3-13, 16
T	日本規格協会編, JISハンドブック 33 ガラス, 日本規格協会, 2003. 01. 31, p. 69-78, p. 84-104	2-13, 15, 16